

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295490

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
C22C 33/02
H01F 1/053
H01F 1/08

(21)Application number : 04-345501

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 01.12.1992

(72)Inventor : TAKEBUCHI KATASHI
YAJIMA KOICHI

(30)Priority

Priority number : 04 72582 Priority date : 21.02.1992 Priority country : JP

(54) MOTHER ALLOY FOR MANUFACTURING MAGNET, ITS MANUFACTURE AND MANUFACTURE OF MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a mother alloy for manufacturing a sintered magnet having high magnetic properties by preparing an alloy essentially consisting of rare earth elements, Fe and B and having columnar crystalline grains and grain boundaries essentially consisting of rare earth elements.

CONSTITUTION: The molten metal of an alloy essentially consisting of, by weight, 27 to 38% R (rare earth elements including Y), 51 to 72% T (Fe, or Fe and Co) and 0.5 to 4.5% B is cooled from one direction or opposite two directions by a single roll method, a double roll method or the like. In this way, the objective mother alloy substantially consisting of tetragonal R2T14B and having columnar crystalline grains and grain boundaries essentially consisting of an R rich layer having R content higher than that in R2T14B is manufactured. By manufacturing an R-T-B sintered magnet by using this mother alloy, the objective sintered magnet improved in coercive force and residual magnetic flux density can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 15.07.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-15747

[Date of requesting appeal against examiner's] 14.08.2003

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295490

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

| | | | | |
|---------------------------|---------|--------|--------------------------|--------|
| (51) Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 2 2 C 38/00 | 3 0 3 D | | | |
| | 33/02 | J | | |
| H 0 1 F 1/053 | | | | |
| 1/08 | B | | | |
| | | | H 0 1 F 1/04 | H |
| | | | 審査請求 未請求 請求項の数11(全 10 頁) | |

(21) 出願番号 特願平4-345501

(22) 出願日 平成4年(1992)12月1日

(31) 優先権主張番号 特願平4-72582

(32) 優先日 平4(1992)2月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 竹淵 確

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 矢島 弘一

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

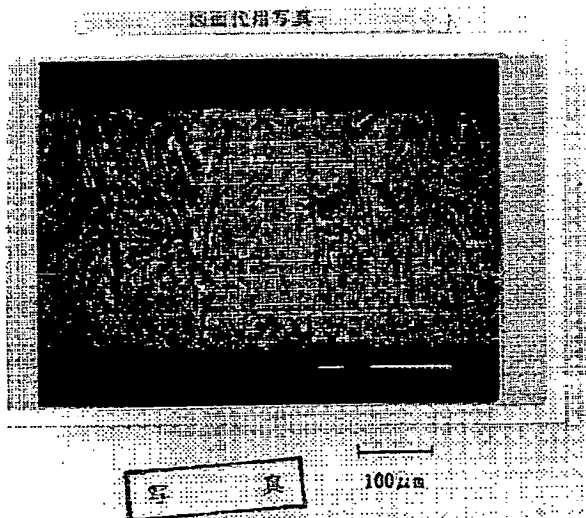
(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 磁石製造用母合金およびその製造方法ならびに磁石の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 R (Yを含む希土類元素の少なくとも1種)、T (Fe、またはFeおよびCo) およびBを主成分とし、実質的にR: T₁: Bから構成される柱状結晶粒と、R: T₁: BよりもRの含有率が高いRリッチ相を主体とする結晶粒界とを有し、前記柱状結晶粒の平均径が3~50 μmである磁石製造用母合金。

【効果】 上記母合金は、粉碎、成形、焼結の各工程を経て焼結磁石とされる。上記母合金中においてRリッチ相の分散が良好であるため、焼結磁石中においてもRリッチ相の分散が良好となる。また、上記母合金は粉碎が容易なので、粉碎時の酸素混入が少なくなり、さらに、粒度分布の鋭い粉碎粉が得られるので、焼結磁石の結晶粒径が揃う。従って、高磁気特性の焼結磁石が実現する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である。)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである。) およびBを主成分とし、実質的にR₂T₁₄Bから構成される柱状結晶粒と、R₂T₁₄BよりもRの含有率が高いリッチ相を主体とする結晶粒界とを有し、前記柱状結晶粒の平均径が3~50μmであることを特徴とする磁石製造用母合金。

【請求項2】 R、TおよびBを主成分とする合金溶湯を、一方向または対向する二方向から冷却して製造され、前記柱状結晶粒の長軸方向が冷却方向とほぼ一致する請求項1に記載の磁石製造用母合金。

【請求項3】 冷却方向の厚さが0.1~2mmである請求項2に記載の磁石製造用母合金。

【請求項4】 α-Fe相を実質的に含まない請求項1ないし3のいずれかに記載の磁石製造用母合金。

【請求項5】 Rを27~38重量%、

Tを51~72重量%、

Bを0.5~4.5重量%

含む請求項1ないし4のいずれかに記載の磁石製造用母合金。

【請求項6】 R、TおよびBを主成分とする合金溶湯を、一方向または対向する二方向から冷却して請求項1ないし5のいずれかに記載の磁石製造用母合金を製造することを特徴とする磁石製造用母合金の製造方法。

【請求項7】 前記合金溶湯を、単ロール法、双ロール法または回転ディスク法により冷却する請求項6に記載の磁石製造用母合金の製造方法。

【請求項8】 請求項6または7に記載の方法により製造された請求項1ないし5のいずれかに記載の磁石製造用母合金を粉砕して磁石粉末を得る粉砕工程と、前記磁石粉末を成形して成形体を得る成形工程と、前記成形体を焼結して焼結磁石を得る焼結工程とを有することを特徴とする磁石の製造方法。

【請求項9】 前記粉砕工程において、前記磁石製造用母合金に水素を吸蔵させた後、ジェットミルにより粉砕を行なう請求項8に記載の磁石の製造方法。

【請求項10】 前記粉砕工程において、水素の吸蔵後に水素の放出を行なう請求項9に記載の磁石の製造方法。

【請求項11】 前記粉砕工程において、前記磁石製造用母合金の温度を300~600℃の範囲に昇温した後、水素吸蔵処理を施し、次いで、水素放出処理を施すことなくジェットミルにより粉砕を行なう請求項8に記載の磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、希土類磁石の製造方法ならびにこの方法に用いる磁石製造用母合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 高性能を有する希土類磁石としては、粉末冶金法によるSm-Co系磁石でエネルギー積32MJ/Goeのものが量産されている。しかし、このものは、Sm、Coの原料価格が高いという欠点を有する。希土類元素の中では原子量の小さい元素、例えば、CeやPr、Ndは、Smよりも豊富にあり価格が安い。また、FeはCoに比べ安価である。そこで、近年Nd-Fe-B磁石やNd-Fe-Co-B磁石等のR-T-B系磁石 (TはFe、またはFeおよびCo) が開発され、特開昭59-46008号公報には焼結磁石が開示されている。焼結法による磁石では、従来のSm-Co系の粉末冶金プロセス (溶解→母合金インゴット製造→インゴット粗粉砕→微粉砕→成形→焼結→磁石) を適用でき、また、高い磁気特性を得ることも容易である。

【0003】 鑄造により製造された母合金インゴットは、一般に、強磁性のR₂Fe₁₄B相 (以後、この相を主相という) および非磁性でRに富む相 (以後、Rリッチ相という) を有し、結晶粒を構成する主相を、結晶粒界を構成するRリッチ相が被覆している組織構造をもっている。母合金インゴットは、その結晶粒径よりも小さな粒径まで粉砕されて磁石粉末とされる。この磁石粉末は、主相およびRリッチ相を有する磁石粒子と、Rリッチ相をもたず実質的に主相だけから構成される磁石粒子とを主体とする。

【0004】 Rリッチ相は、液相化することにより焼結を促進する作用を有し、また、焼結磁石の保磁力発生に重要な働きを果たす。このため、母合金インゴットの組織構造およびその寸法と、粉砕条件とを最適化することにより、成形体中においてRリッチ相の偏在が生じないようにすることが好ましい。

【0005】 しかし、鑄造法では微細な結晶粒を得ることが難しいため、1個の結晶粒が多数の磁石粒子となるように粉砕することになる。このため、磁石粉末中には、Rリッチ相を有する磁石粒子に加え、Rリッチ相を有しない磁石粒子が多量に存在することになる。また、Rリッチ相は偏析するため、母合金インゴット内においてRリッチ相の量的な偏在が生じている。このため、Rリッチ相の体積は磁石粒子によって著しく異なる。

【0006】 従って、成形体中においてRリッチ相が著しく偏在することになり、焼結性が低下して残留磁束密度の高い焼結磁石が得られず、さらに、焼結磁石中においてRリッチ相の偏在が生じて高保磁力が得られなくなる。また、主相は破断が困難であるため、結晶粒が大きいと微細な磁石粒子とするための粉砕時間が長くなって酸素混入量が増え、高い残留磁束密度が得られなくなる。他、粗粒の割合が増え、高保磁力が得られなくなる。

【0007】 また、高い残留磁束密度を得るためには、磁石中のRリッチ相の割合を低くする必要があるが、出発原料としてR含有量の少ない組成を用いると、母合金

インゴット中に α -Fe相が析出してしまふ。 α -Fe相の存在により磁石特性が低下し、また、粉砕も困難となるため、通常、母合金インゴットに溶体化処理を施して α -Fe相の割合を低減させている。溶体化処理は900℃程度以上の高温で1時間程度以上行なうため、処理時に主相およびRリッチ相が成長する。このため、母合金インゴット中におけるRリッチ相の分散がさらに不良となる。

【0008】また、R含有量が少なくRリッチ相の分散が不良である場合、焼結性が悪くなって長時間の焼結が必要となるため、結晶粒が成長して高保磁力が得られない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、R-T-B系焼結磁石の保磁力および残留磁束密度を向上させることを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(11)の本発明により達成される。

(1) R (Rは、Yを含む希土類元素の少なくとも1種である。)、T (Tは、Fe、またはFeおよびCoである。) およびBを主成分とし、実質的に $R_2T_{14}B$ から構成される柱状結晶粒と、 $R_2T_{14}B$ よりもRの含有率が高いRリッチ相を主体とする結晶粒界とを有し、前記柱状結晶粒の平均径が3～50 μm であることを特徴とする磁石製造用母合金。

(2) R、TおよびBを主成分とする合金溶湯を、一方向または対向する二方向から冷却して製造され、前記柱状結晶粒の長軸方向が冷却方向とほぼ一致する上記(1)に記載の磁石製造用母合金。

(3) 冷却方向の厚さが0.1～2mmである上記(2)に記載の磁石製造用母合金。

(4) α -Fe相を実質的に含まない上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の磁石製造用母合金。

(5) Rを27～38重量%、Tを51～72重量%、Bを0.5～4.5重量%含む上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の磁石製造用母合金。

(6) R、TおよびBを主成分とする合金溶湯を、一方向または対向する二方向から冷却して上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の磁石製造用母合金を製造することを特徴とする磁石製造用母合金の製造方法。

(7) 前記合金溶湯を、単ロール法、双ロール法または回転ディスク法により冷却する上記(6)に記載の磁石製造用母合金の製造方法。

(8) 上記(6)または(7)に記載の方法により製造された上記1ないし5のいずれかに記載の磁石製造用母合金を粉砕して磁石粉末を得る粉砕工程と、前記磁石粉末を成形して成形体を得る成形工程と、前記成形体を焼結して焼結磁石を得る焼結工程とを有することを特徴と

する磁石の製造方法。

(9) 前記粉砕工程において、前記磁石製造用母合金に水素を吸蔵させた後、ジェットミルにより粉砕を行なう上記(8)に記載の磁石の製造方法。

(10) 前記粉砕工程において、水素の吸蔵後に水素の放出を行なう上記(9)に記載の磁石の製造方法。

(11) 前記粉砕工程において、前記磁石製造用母合金の温度を300～600℃の範囲に昇温した後、水素吸蔵処理を施し、次いで、水素放出処理を施すことなくジェットミルにより粉砕を行なう上記(8)に記載の磁石の製造方法。

【0011】

【作用および効果】本発明で用いる母合金は柱状結晶粒を有し、この柱状結晶粒の平均径は3～50 μm と極めて小さく、また、Rリッチ相の分散が良好である。このため、母合金を粉砕した磁石粉末中において、Rリッチ相を有しない磁石粒子の割合が極めて低く、しかも、各磁石粒子のRリッチ相の含有量が揃っている。このため、磁石粉末の焼結性が良好であり、また、焼結後の磁石中においてもRリッチ相の分散が良好となるため高保磁力が得られる。また、粉砕が極めて容易となって鋭い粒度分布が得られるので、焼結後の結晶粒径の揃いが良好となり、高保磁力が得られる。また、粉砕時間が短くて済むため酸素混入量が低くなり、高い残留磁束密度が得られる。特に、水素吸蔵により粉砕を行なった場合、極めて鋭い粒度分布が得られる。本発明はRリッチ相の分散を改善することができるので、R含有量の少ない、例えば27～32重量%程度である磁石の製造に特に好適である。

【0012】このような母合金は、単ロール法や双ロール法など、合金溶湯を一方向または対向する二方向から冷却することにより製造される。

【0013】なお、特開昭60-17905号公報には、Rリッチな相とRプアな相からなり、50 μm 以下の微細な複合組織より構成され、主相が正方晶化合物であるR-T-B系磁石が開示されている。この磁石は、溶湯より急冷して製造される。具体的には、急冷方法としてガスアトマイズ法を用い、実質的に球形の磁石粒子を製造している。しかし、ガスアトマイズ法では溶湯の液滴が表面から冷却されるため、磁石粒子内において冷却速度の不均一を生じる。このため、Rリッチ相の分散が不良となり、また、同公報第1図に示されるように、柱状結晶粒は得られず、本発明とは異なる。さらに、同公報では実施例2において焼結磁石を製造しているが、同公報の第1表に示されるように*iHc*は10.5kOeにすぎない。

【0014】また、特開昭62-33402号公報には、R-T-B系磁石を焼結法により製造する際に、合金の溶解・鋳込み後の冷却を30℃/分以上の速度で行なう方法が開示されている。同公報の実施例では、Nd

含有量が34重量%の焼結磁石を作製している。この焼結磁石では、溶解・鋳込み後の冷却速度を30~300℃としたときに保磁力の改善が認められる。しかし、この焼結磁石の保磁力は最大でも1.0kOe程度であり、また、同公報には、冷却後の結晶構造の記載はない。

【0015】また、特開昭62-216202号公報には、鋳造時のインゴットのマクロ組織が柱状組織である合金を使用してR-T-B系磁石を製造する方法が開示されている。同公報には、短時間で粉砕が可能で、しかも保磁力が向上するという効果が記載されている。しかし、同公報には柱状組織の寸法は開示されておらず、また、保磁力は最大でも約12kOeしか得られていない。

【0016】また、特開昭62-262403号公報には、ゾーン加熱法によりインゴットのマクロ組織を柱状組織とした合金を使用してR-T-B系磁石を製造する方法が開示されている。同公報には、短時間で粉砕が可能で、しかも保磁力が向上するという効果が記載されている。同公報には柱状組織の寸法の記載はないが、等軸晶の合金をゾーン加熱により柱状組織とする際には結晶成長が生じ、寸法の大きな柱状組織となつていてと考えられる。これは、同公報の実施例で保磁力が最大でも12kOe未満しか得られていないことから明らかである。

【0017】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0018】＜磁石組成＞本発明は、R（RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種である。）、T（Tは、Fe、またはFeおよびCoである。）およびBを含有する焼結磁石の製造に適用され、具体的には、Rを27~38重量%、Tを51~72重量%、Bを0.5~4.5重量%を含有する磁石に適用することが好ましい。R含有量が少なくなるとつれて残留磁束密度は向上するが、 α -Fe相等の鉄に富む相が析出して粉砕に悪影響を与え、また、Rリッチ相の割合が減少して焼結密度が低くなるので、結果として残留磁束密度は頭打ちになってしまう。しかし本発明ではR含有量が少ない場合でも焼結密度を高くすることができ、特に、R含有量が32重量%以下の場合に効果が高い。ただし、本発明においても上記したように27重量%以上のRを含有することが好ましい。R含有量が多すぎると、高残留磁束密度が得られなくなる。B含有量が多すぎると高残留磁束密度が得られなくなる。なお、T中のCo量は30重量%以下とすることが好ましい。さらに、保磁力を改善するために、Al、Cr、Mn、Mg、Si、Cu、C、Nb、Sn、W、V、Zr、Ti、Moなどの元素を添加してもよいが、添加量が6重量%を超えると残留磁束密度が低下してくる。

【0019】磁石中には、これらの元素の他、不可避免的

不純物あるいは微量添加物として、例えば炭素や酸素が含有されていてもよい。

【0020】＜母合金＞本発明の磁石製造用母合金は、R、TおよびBを主成分とし、実質的に正方晶の $R_2T_{14}B$ から構成される柱状結晶粒と、 $R_2T_{14}B$ よりもRの含有率が高いRリッチ相を主体とする結晶粒界とを有する。

【0021】母合金の組成は、目的とする磁石組成に応じて適宜決定すればよいが、ほぼ磁石組成と同じであつてよい。

【0022】本発明では、前記柱状結晶粒の平均径が3~50 μm 、好ましくは5~50 μm 、より好ましくは5~30 μm 、さらに好ましくは5~15 μm である。平均径が前記範囲未満となると、粉砕して得られる磁石粒子が多結晶体となって高い配向度が得られず、前記範囲を超えると、前述した本発明の効果が実現しない。

【0023】柱状結晶粒の平均径は、下記のようにして求める。まず、柱状結晶粒の長軸方向とほぼ平行な断面が露出するように母合金の切断や研磨を行なう。この断面において、少なくとも100個の柱状結晶粒の幅を測定して平均値を求め、これを柱状結晶粒の平均径とする。なお、柱状結晶粒の幅とは、長軸方向に垂直な方向の長さを意味する。

【0024】柱状結晶粒の軸比（長軸方向長さ/径）は特に限定されないが、通常、2~50程度、特に5~30程度であることが好ましい。

【0025】このような母合金ではRリッチ相の分散が良好であり、この様子は、例えば、電子顕微鏡写真（反射電子像）により確認することができる。

【0026】また、Rリッチ相を主体とする結晶粒界の幅は、R含有量によっても異なるが、通常、0.5~5 μm 程度である。

【0027】このような組織構造を有する母合金は、R、TおよびBを主成分とする合金溶湯を、一方向または対向する二方向から冷却することにより製造することが好ましい。これらの方法により製造された場合、柱状結晶粒の長軸方向は冷却方向とほぼ一致する。

【0028】なお、本明細書において冷却方向とは、冷却ロール周面などの冷却基体表面に垂直な方向、すなわち熱移動方向を意味する。

【0029】一方向から冷却する方法としては、単ロール法や回転ディスク法が好ましい。

【0030】単ロール法は、ノズルから射出した合金溶湯を冷却ロールの周面と接触させて冷却する方法であり、装置の構造が簡単で耐久性が高く、また、冷却速度の制御が容易である。単ロール法により製造された母合金は、通常、薄帯状である。単ロール法における各種条件に特に制限はなく、上記した組織構造を有する母合金が得られるように適宜設定すればよいが、通常は以下に示すような条件とする。冷却ロールは、Cu、Cu-B

e等のCu合金など、通常の溶湯冷却法に用いる各種材質から構成すればよい。また、前記材質から構成されるロール状基材の周面に、基材と異なる金属からなる表面層を有する冷却ロールを用いてもよい。前記表面層は、通常、熱伝導率の調整や耐摩耗性向上のために設けられる。例えば、基材をCuやCu合金から構成し、表面層をCrから構成した場合、母合金の冷却方向において冷却速度の違いが小さくなり、均質な母合金が得られる。また、Crは耐摩耗性が良好であるため、多量の母合金を連続的に製造する場合に、特性の揃った母合金が得られる。

【0031】回転ディスク法は、ノズルから射出した合金溶湯を回転するディスク状の冷却基体の主面に接触させて冷却する方法である。回転ディスク法により製造された母合金は、通常、鱗片状である。回転ディスク法では、鱗片状母合金の周縁部の冷却速度が高くなりやすいため、単ロール法に比べ均一な冷却速度が得にくい。

【0032】対向する二方向から合金溶湯を冷却する方法としては、双ロール法が好ましい。双ロール法では、前述した単ロール法と同様な冷却ロールを2個用い、両ロールの周面を対向させて配置し、これらの周面間に合金溶湯を射出する。双ロール法により製造された母合金は、通常、薄帯状ないし薄片状である。双ロール法における各種条件は特に限定されず、上記した組織構造が得られるように適宜設定すればよい。

【0033】これらの各種冷却法のうちでは、単ロール法が最も好ましい。

【0034】なお、合金溶湯の冷却は、窒素やAr等の非酸化性雰囲気中あるいは真空中で行なうことが好ましい。

【0035】一方向または対向する二方向から合金溶湯を冷却して母合金を製造する場合、母合金の冷却方向の厚さは、好ましくは0.1~2mm、より好ましくは0.2~1.0mm、さらに好ましくは0.2~0.5mmとする。厚さが前記範囲未満となると柱状結晶粒の平均径を3 μ m以上とすることが難しくなり、厚さが前記範囲を超えると柱状結晶粒の平均径を50 μ m以下とすることが難しくなる。

【0036】このような冷却方法を用いた場合、比較的R含有量が少ない組成、例えば、Rの含有量が27~32重量%程度であっても、 α -Fe相を実質的に含有しない母合金を製造することができる。具体的には、 α -Fe相の含有率を5体積%以下、特に2体積%以下とすることができる。従って、異相の比率を減少させるための溶体化処理が不要となり、極めて微細な柱状結晶粒を容易に得ることができる。

【0037】＜粉碎工程＞粉碎工程では、母合金を粉碎して磁石粉末とする。粉碎方法は特に限定されず、機械的粉碎法や水素吸蔵粉碎法などを適宜選択すればよく、これらを組み合わせて粉碎を行なってもよい。ただし、

粒度分布の鋭い磁石粉末が得られることから、水素吸蔵粉碎を行なうことが好ましい。

【0038】水素は、薄帯状等の母合金に直接吸蔵させてもよく、スタンプミル等の機械的粉碎手段により母合金を粗粉碎した後に吸蔵させてもよい。粗粉碎は、通常、平均粒子径20~500 μ m程度となるまで行なう。

【0039】水素吸蔵粉碎の際の各種条件は特に限定されず、通常の水素吸蔵粉碎法、例えば、水素吸蔵処理および水素放出処理を少なくとも各1回行ない、さらに、水素放出後、必要に応じて機械的粉碎を行なう方法を用いることができる。

【0040】ただし、粒度分布の鋭い磁石粉末を得るためには、母合金の温度を300~600℃の範囲、好ましくは350~450℃の範囲に昇温してから水素吸蔵処理を施し、水素放出処理を施すことなく機械的粉碎を行なうことが好ましい。この方法では、水素は結晶粒界を構成するRリッチ相に選択的に吸蔵されてRリッチ相の体積が増大するため、主相に圧力が加わり、Rリッチ相と接する領域が起点となって主相にクラックが生じる。前記クラックは、柱状結晶粒の長軸方向にほぼ垂直な面内に層状に発生する傾向を示す。一方、主相には殆ど水素が吸蔵されていないため、主相内部に不規則なクラックは発生しにくい。このため、続く機械的粉碎の際に微粉および粗粉の発生が防止され、径の揃った磁石粒子が得られる。

【0041】また、上記温度範囲で吸蔵された水素は、Rリッチ相においてRの二水素化合物を形成するが、Rの二水素化合物は極めて破断し易いため、粗粉の発生が防止される。

【0042】水素吸蔵時の母合金の温度が前記範囲未満であると、水素が主相中にも多量に吸蔵されてしまう他、Rリッチ相のRが三水素化合物となってH₂Oと反応するため、磁石中の酸素量が増加する傾向にある。また、母合金の温度が前記範囲を超えると、R二水素化合物が生成しなくなってしまう。

【0043】従来の水素吸蔵粉碎では微粉が多量に発生しており、微粉を除去した後に焼結していたため母合金と焼結磁石との間のRの組成ずれが問題となっていたが、この方法では微粉の発生が防がれるため、Rの組成ずれは殆どなくなる。

【0044】また、この方法では水素放出工程を設けないため、処理時間が短くなる。

【0045】また、水素は結晶粒界に選択的に吸蔵され、主相には殆ど吸蔵されないため、水素使用量が約1/6にまで著減する。

【0046】なお、水素は、磁石粉末を焼結する際に放出される。

【0047】この方法において、水素吸蔵工程は水素雰囲気中に行なうことが好ましいが、He、Ar等の不活

性ガスおよびその他の非酸化性ガスを含んだ混合雰囲気でもよい。水素分圧は、通常、0.05~20気圧程度であるが、一般に1気圧以下とすることが好ましい。また、吸蔵時間は0.5~5時間程度とすることが好ましい。

【0048】水素吸蔵後の機械的粉碎には、ジェットミル等の気流式粉碎機を用いることが好ましい。気流式粉碎機を用いることにより、粒子径の揃った磁石粉末が得られる。

【0049】ジェットミルは一般的に、流動層を利用するジェットミル、渦流を利用するジェットミル、衝突板を用いるジェットミルなどに分類される。流動層を利用するジェットミルの概略構成図を図1に、渦流を利用するジェットミルの主要部の概略構成端面図を図2に、衝突板を用いるジェットミルの主要部の概略構成断面図を図3に示す。

【0050】図1に示される構成を有するジェットミルでは、筒状の容器21の周側面に複数個設けられたガス導入管22および容器の底面に設けられたガス導入管23から、容器21内に気流が導入される構成となっている。一方、原料（水素吸蔵後の母合金）は、原料投入管24から容器21内に投入される。投入された原料は、容器21内に導入された気流により流動層25を形成し、この流動層25内で衝突を繰り返し、また、容器21の壁面とも衝突して、微粉碎される。粉碎により得られた微粉は、容器21上部に設けられた分級機26により分級され、容器21外へ排出される。一方、十分に微粉化されていない粉は、再び流動層25に戻り、粉碎が続けられる。

【0051】図2の(a)は平面端面図、(b)は側面端面図である。図2に示される構成を有するジェットミルでは、容器31の壁面に原料導入管32と、複数のガス導入管33とが配設されている。原料導入管32からは、キャリアガスと共に原料が容器31内に導入され、ガス導入管33からは容器31内にガスが噴射される。原料導入管32およびガス導入管33はそれぞれ容器31の内壁面に対して傾斜して配設されており、噴射されたガスは、容器31内において水平面内における渦流を形成すると共に垂直方向の運動成分により流動層を形成する構成となっている。原料は、容器31内の渦流および流動層中において衝突を繰り返し、また、容器31の壁面とも衝突して、微粉碎される。粉碎により得られた微粉は容器31上部から排出される。また、粉碎が不十分な粉末は容器31内で分級され、ガス導入管33側面の孔から吸入されて、さらにガスと共に再び容器31内に噴射され、粉碎が繰り返される。

【0052】図3に示される構成を有するジェットミルでは、原料投入口41から投入された原料が、ノズル42から導入された気流により加速されて衝突板43に衝突し、粉碎される。粉碎された原料は分級されて、微粉

はジェットミルの外に排出され、微粉化が不足しているものは再び原料投入口41に戻り、上記と同様にして粉碎が繰り返される。

【0053】なお、気流式粉碎機中の気流は、N₂ガスやArガス等の非酸化性ガスにより構成することが好ましい。

【0054】粉碎により得られる磁石粒子の平均径は、1~10μm程度であることが好ましい。

【0055】粉碎の際の条件は、母合金の寸法、組成等や、用いる気流式粉碎機の構成などにより異なるので適宜設定すればよい。

【0056】なお、水素吸蔵により、クラック発生だけでなく母合金の少なくとも一部が崩れることがある。水素吸蔵後の母合金の寸法が大きすぎる場合には、気流式粉碎機による粉碎の前に、他の機械的手段により予備粉碎を行なってもよい。

【0057】＜成形工程＞粉碎工程により得られた磁石粉末を通常、磁場で成形する。この場合、磁場強度は15kOe以上、成形圧力は0.5~3t/cm²程度とすることが好ましい。

【0058】＜焼結工程＞成形体の焼結条件は、通常、1000~1200℃で0.5~5時間程度とし、焼結後、急冷することが好ましい。なお、焼結雰囲気は、Arガス等の不活性ガス雰囲気あるいは真空中であることが好ましい。そして、焼結後、非酸化性雰囲気中あるいは真空中で時効処理を施すことが好ましい。この時効処理としては、2段時効処理が好ましい。1段目の時効処理工程では、700~900℃の範囲内に1~3時間保持する。次いで、室温~200℃の範囲内にまで急冷する第1急冷工程を設ける。2段目の時効処理工程では、500~700℃の範囲内に1~3時間保持する。次いで、室温まで急冷する第2急冷工程を設ける。第1急冷工程および第2急冷工程における冷却速度は、それぞれ10℃/min以上、特に10~30℃/minとすることが好ましい。また、各時効処理工程における保持温度にまで昇温する速度は特に限定されないが、通常、2~10℃/min程度とすればよい。

【0059】時効処理後、必要に応じて着磁される。

【0060】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】29重量%Nd、1.5重量%Dy、1.0重量%B、残部Feの組成の合金溶湯をArガス雰囲気中で単ロール法により冷却し、厚さ0.3mm、幅15mmの薄帯状の母合金No. 1-1を製造した。冷却ロールの周速度は2m/sとした。

【0061】また、キャビティー幅20mmの鋳型に約1500℃の合金溶湯を注湯して、母合金No. 1-1と同組成の母合金No. 1-2を製造した。鋳造はArガス雰囲気中で行なった。

【0062】母合金No. 1-1を、冷却方向を含む面があらわれるように切断し、断面を研磨して電子顕微鏡により反射電子像の写真を撮影した。この写真を図4に示す。この写真には、冷却方向（薄帯の厚さ方向）が長軸方向である柱状結晶粒が認められる。この断面において柱状結晶粒100個の平均径を求めたところ、 $9.6\mu\text{m}$ であった。また、 $\alpha\text{-Fe}$ 相の存在は認められなかった。

【0063】一方、母合金No. 1-2を、キャビティーの壁面に垂直な面があらわれるように切断し、断面を研磨して電子顕微鏡により反射電子像の写真を撮影した。この写真を図5に示す。この写真には、キャビティー壁面との接触面から延びる柱状結晶粒が認められる。この断面において柱状結晶粒100個の平均径を求めたところ、 $70\mu\text{m}$ であった。また、この断面には $\alpha\text{-Fe}$ 相の存在が認められ、EPMAにより $\alpha\text{-Fe}$ 相の面積比率を測定したところ、5体積%以上であった。

【0064】次いで、各母合金を5~20mm程度の径まで荒粉碎した。次いで、母合金に下記の条件で水素吸蔵処理を施し、水素放出処理を施すことなく機械的粉碎を行なって磁石粉末を得た。

【0065】＜水素吸蔵処理＞

母合金温度

400°C

処理時間

1時間

処理雰囲気

0.5気圧の水素雰囲気

【0066】機械的粉碎には、図2に示される構成を有するジェットミルを用いた。粉碎は各磁石粉末の平均粒子径が $4\mu\text{m}$ となるまで行なった。このときの粉碎効率、母合金No. 1-1では、60g/min、母合金No. 1-2では40g/minであり、本発明により粉碎の容易な*

*母合金が得られていることが確認された。

【0067】次いで、それぞれの磁石粉末を、15kOeの磁場中にて1.5ton/cm²の圧力で加圧して成形し、得られた成形体をAr雰囲気中で1050℃にて1時間焼結し、これを急冷後、Ar雰囲気中で600℃にて3時間時効処理を行ない、焼結磁石とした。これらの焼結磁石の磁気特性を下記表1に示す。

【0068】

【表1】

| 母合金 No. | 磁石特性 | | |
|------------|--------------|------------|-------------------|
| | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH)max (MG0e) |
| 1-1 | 17.5 | 13.6 | 44.2 |
| 1-2 (比較) | 14.1 | 13.3 | 41.5 |

【0069】【実施例2】30重量%Nd、1.0重量%B、残部Feの組成の合金溶湯を単ロール法を用いて冷却し、実施例1の母合金No. 1-1と同様な薄帯状の母合金を製造した。冷却ロールの周速度を表2に示す。また、各母合金の結晶構造を実施例1と同様にして調べたところ、母合金No. 1-1と同様に柱状結晶粒から構成されていた。これらの母合金について、冷却方向の厚さおよび柱状結晶粒の平均径を測定した。結果を表2に示す。また、これらの母合金を粉碎し、得られた磁石粉末を成形して焼結し、さらに時効処理を施して焼結磁石を製造した。粉碎、成形、焼結および時効処理は、実施例1と同様にして行なった。これらの焼結磁石の磁気特性を、表2に示す。

【0070】

【表2】

| 母合金 No. | ロール 周速度 (m/s) | 厚さ (mm) | 柱状結晶 粒平均径 (μm) | 磁石特性 | | |
|------------|---------------------|------------|-----------------------------------|--------------|------------|-------------------|
| | | | | iHc (kOe) | Br (kG) | (BH)max (MG0e) |
| 2-1 (比較) | 0.5 | 0.52 | 100 | 12.1 | 13.4 | 42.7 |
| 2-2 | 1 | 0.35 | 30 | 13.8 | 13.6 | 43.8 |
| 2-3 | 2 | 0.20 | 10 | 14.5 | 13.6 | 44.2 |
| 2-4 | 4 | 0.11 | 5 | 14.7 | 13.5 | 43.5 |
| 2-5 (比較) | 6 | 0.09 | 2 | 14.6 | 13.1 | 40.8 |
| 2-6 (比較) | 10 | 0.08 | 0.5 | 14.8 | 12.5 | 38.3 |

【0071】実施例1および2の結果から、本発明の効果*が明らかである。すなわち、単ロール法により製造さ

れ、平均径が3~50 μm である柱状結晶粒を有する母合金は、粉碎性が良好であり、また、比較的R含有量が

少ないにも拘らず α -Fe相が存在せず、磁気特性が良好である。

【0072】【実施例3】実施例1で製造した母合金を用い、焼結温度を図6に示されるように変えて焼結磁石を製造した。焼結温度以外の条件は実施例1と同じとした。各磁石の焼結密度(磁石密度)を図6に示す。

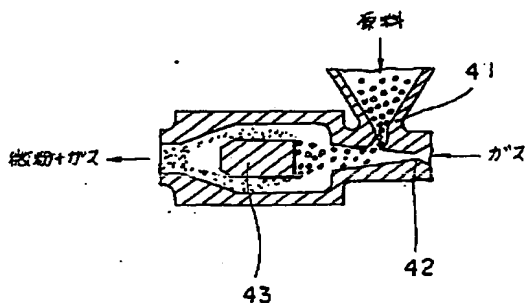
【0073】図6に示されるように、母合金No. 1-1を用いた場合(図中に本発明として示す)は、母合金No. 1-2を用いた場合(図中に比較として示す)に比べ、より低温でより密度の高い磁石が得られている。

【0074】【実施例4】27~34重量%Nd、1.0重量%Dy、1.0重量%B、残部Feの組成の母合金を、実施例1の母合金No. 1-1および母合金No. 1-2とそれぞれ同じ条件で製造した。母合金No. 1-1と同じ条件で製造された母合金は柱状結晶粒の平均径が5~20 μ mの範囲にあったが、母合金No. 1-2と同じ条件で製造された母合金は柱状結晶粒の平均径が60~200 μ mであった。

【0075】これらの母合金を用いて、実施例1と同様にして焼結磁石を製造した。ただし、焼結温度は1075℃とした。母合金No. 1-1と同条件で製造された母合金を用いた本発明磁石と母合金No. 1-2と同条件で製造された比較例の磁石とについて、R含有量(Nd+Dy含有量)と残留磁束密度Brおよび焼結密度との関係調べた。結果を図7に示す。

【0076】図7に示されるように、比較例の磁石では、R含有量が少なくなるにつれて焼結密度が低下して残留磁束密度の向上が頭打ちとなっているが、本発明磁石では焼結密度の低下が殆ど認められず、極めて高い残留磁束密度が得られている。

【図3】



【0077】これらの実施例の結果から本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】流動層を利用するジェットミルの一部を切り欠いて示す側面図である。

【図2】渦流を利用するジェットミルの主要部を示す端面図であり、(a)は平面端面図、(b)は側面端面図である。

【図3】衝突板を用いるジェットミルの主要部を示す断面図である。

【図4】粒子構造を示す図面代用写真であって、単ロール法により製造された母合金の断面写真である。

【図5】粒子構造を示す図面代用写真であって、鋳造法により製造された母合金の断面写真である。

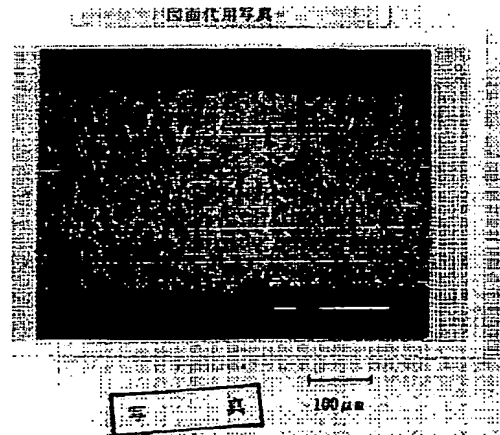
【図6】焼結温度と焼結密度との関係を表わすグラフである。

【図7】R含有量と残留磁束密度Brおよび焼結密度との関係を表わすグラフである。

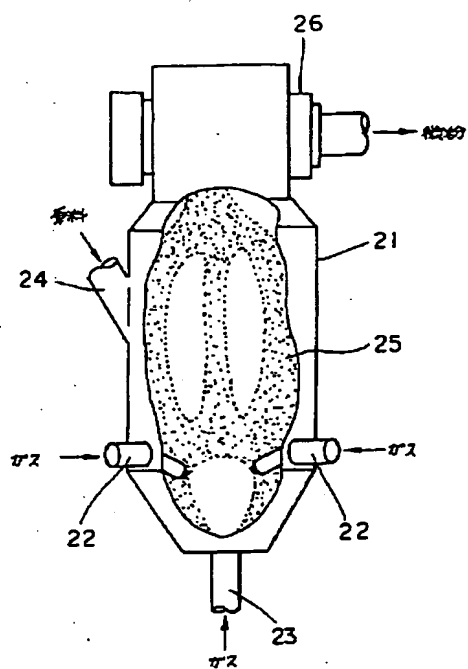
【符号の説明】

- 21 容器
- 22, 23 ガス導入管
- 24 原料投入管
- 25 流動層
- 26 分級機
- 31 容器
- 32 原料導入管
- 33 ガス導入管
- 41 原料投入口
- 42 ノズル
- 30 43 衝突板

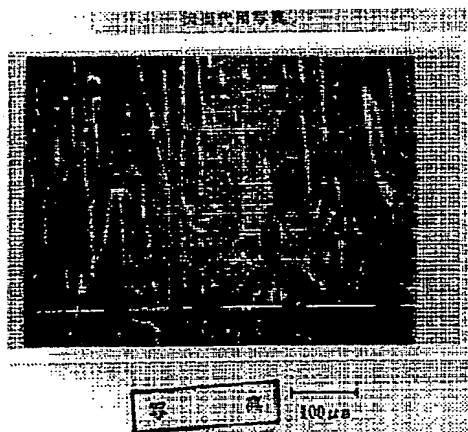
【図4】



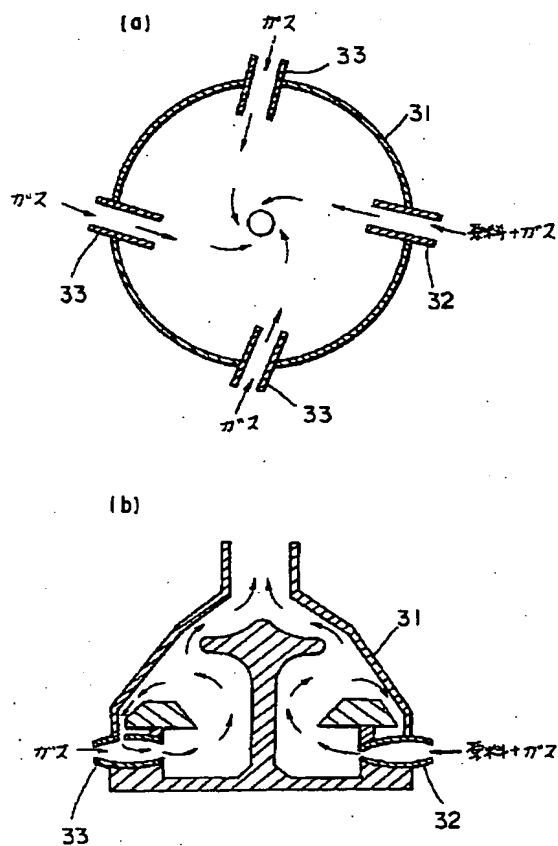
【図1】



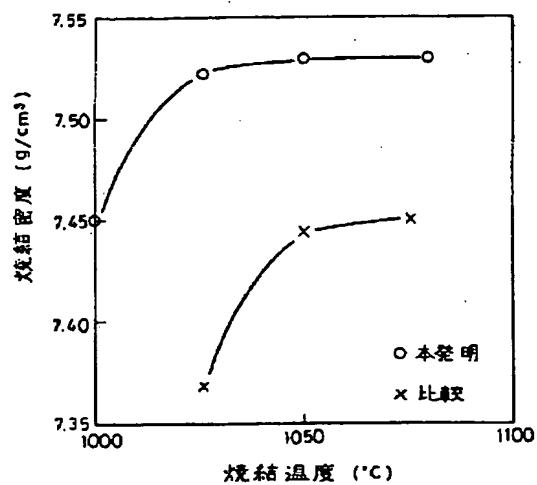
【図5】



【図2】



【図6】



【図7】

